

⑫ 特許公報(B2)

平5-39119

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

H 05 K 3/46  
C 08 F 2/00  
C 08 G 73/00  
H 05 K 1/03  
3/46

識別記号

MDH  
NTE

庁内整理番号

T 6921-4E  
7442-4J  
9285-4J  
D 7011-4E  
E 6921-4E

⑭ 公告 平成5年(1993)6月14日

発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 多層配線板の製造方法

⑯ 特 願 昭59-242494

⑰ 公 開 昭61-121393

⑱ 出 願 昭59(1984)11月19日

⑲ 昭61(1986)6月9日

⑳ 発 明 者 鶴 田 直 宏 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
㉑ 発 明 者 中 島 達 哉 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
㉒ 発 明 者 愛 英 夫 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
㉓ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
㉔ 審 査 官 喜 納 稔

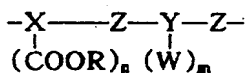
㉕ 参 考 文 献 特開 昭57-83094 (JP, A)

1

2

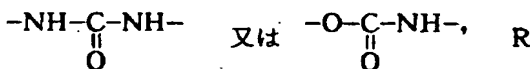
㉖ 特許請求の範囲

1 (i)支持基板の表面に導電性パターンを形成する工程(第一層形成工程)、(ii)第一層の表面に、一般式



(式中のXは(2+n)価の炭素環式基又は複素環式基、Yは(2+m)価の炭素環式基又は複

素環式基、Zは  $\begin{array}{c} -C-NH- \\ || \\ O \end{array}$



は炭素-炭素二重結合を有する基、Wは熱処理により-COORのカルボニル基と反応して環を形成しうる基、nは1又は2、mは0、1又は2であり、かつCOORとZは互いにオルト位又はペリ位の関係にある)で示される繰返し単位を有する光架橋性重合体層を設け、該層上にフォトマスクを介して光照射し、現像によりバイアホール用穴を形成し、ひきつづき該層を熱処理して高絶縁化する工程(絶縁層形成工程)、(iii)更に該層の表面に導体回路を形成し、バイアホール用穴を介して下

層回路と電気的に接続する工程(配線層形成工程)を含むことを特徴とする多層配線板の製造方法

2 プラズマエッチングにより、絶縁層を表面処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多層配線板の製造方法。

発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は多層配線板の製造方法に関し、特に高密度実装を要求されるコンピューター等のプリント回路基板や、LSI実装用の回路モジュール等

に使用される多層基板を、高性能でかつ経済的に製造する方法に関する。

〈従来技術〉

15 従来、コンピューターや通信機器等を使用される回路基板としては、ガラス繊維にエポキシ樹脂やポリイミド樹脂を含浸させたものの両面に銅箔を設けた基板があり、又、配線密度をあげるため内層にも導体パターン層を設け、各層の導体パ

25 ーンをスルーホールメッキで接続させた多層プリント回路基板がある。あるいは、アルミナセラミックスやガラス等の無機絶縁基板の面上に印刷方式にて金属パターン層を形成した厚膜配線基板、更には樹脂基材や無機絶縁基板の面上にメッキや蒸着等の方式にて金属パターン層を形成した、いわ

ゆる薄膜配線基板が用いられている。

これらの方式の場合、導体パターン層の上下間の接続の為に絶縁層をドリル又はパンチングにより穴あけ加工を行い、この穴内をメッキ法や導電性を有する材料で穴埋めする方法がとられてきたが、ドリル径やパンチングピンの微小化の限界から超高密度配線が困難となつてきている。

近年超大型コンピュータの高速演算化の為に超高密度配線技術の要求が高く、これに対して絶縁層やパイアホール（スルーホール）形成にLSIで用いられるドライエッチングや湿式エッチング技術を用いて微細化をはかっているが、プロセスが複雑なために製造コストが著しく高いものとなり、実用化が困難となつてきている。又、湿式エッチング法はフォトレジストを用いて絶縁層をエッチングするため、約45°のテーパ角をもつたパイアホールしか形成出来ず、絶縁層の膜厚にパイアホール径が依存する欠点を有し、例えば膜厚20 $\mu$ mの絶縁層に対し小径を20 $\mu$ m確保するには大径は60 $\mu$ mになり、高密度実装への阻害要因となつてきている。

この欠点を解決するためにフォトレジストをそのまま絶縁層として用いる試みがなされ、例えば特開昭58-119695号公報に開示されている。しかしながら開示された樹脂の耐熱性が低い為に、LSIを実装する際にかかる熱に耐えられず、信頼性を欠く欠点を有している。

更に、フォトレジストに耐熱性を付与するために、感光性ポリイミド前駆体を用いることが容易に考えられる。しかしながら、特開昭54-145794号公報、特開昭57-168942号公報等に記載された感光性ポリイミド前駆体を多層配線板の絶縁層として用いた場合、導電性材料として使用する銅表面でこれらの樹脂が紫外線を照射しなくても全面で硬化してしまい、パイアホールを形成出来ない欠点があるので、樹脂と銅が直接接触しない様に銅表面にTiやCrの薄層を形成する前処理工程を必要とする。したがってプロセスが非常に複雑となり、実用化が難しい。

〈発明が解決しようとする問題点〉

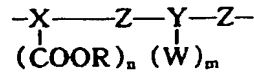
本発明は上記の欠点を除き、極めて微小径のパイアホールを精度よく形成し、又平坦性にも優れた多層配線板を効率よく形成することを可能にした高密度実装に適した配線板の製造方法を提供す

ることを目的とする。

〈問題点を解決するための手段〉

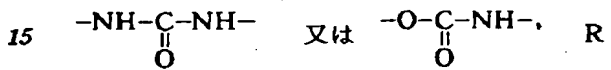
即ち、本発明は、(I)支持基板の表面に導電性パターンを形成する工程（第一層形成工程）、(II)第

5. 一層の表面に、一般式



10 [式中のXは(2+n)価の炭素環式基又は複素環式基、Yは(2+m)価の炭素環式基又は複

素環式基、Zは  $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$



は炭素-炭素二重結合を有する基、Wは熱処理により-COORのカルボニル基と反応して環を形成しうる基、nは1又は2、mは0、1又は2であり、かつCOORとZは互いにオルト位又はペリ位の関係にある]

で示される繰返し単位を有する光架橋性重合体を設け、該層上にフォトマスクを介して光照射し現像によりパイアホール用穴を形成し、ひきつづき該層を熱処理して高絶縁化する工程（絶縁層形成工程）、(III)更に該層の表面に導体回路を形成し、パイアホール用穴を介して下層回路と電気的に接続する工程（配線層形成工程）を含むことを特徴とする多層配線板の製造方法に関するものである。

35 本発明の第一層形成工程とは、アルミナセラミックス板、ガラス板、樹脂あるいはホーローで絶縁処理されたアルミ、鉄などの金属板、ガラス布基材エポキシ基板、ガラス布基材ポリイミド基板、ポリイミドフィルム等から選ばれた支持基板の表面に、メッキ法、蒸着法、スパッタ法、加圧接着法等で銅および/又はクロム等の導体パターンを形成する工程である。

導体形成の具体例を示すと、下地基板を有機溶剤、酸あるいはアルカリ水溶液から選ばれた洗浄剤で洗浄するか、あるいはO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>等を含むガスをを用いプラズマエッチングにて表面をクリーニングする。その後、スパッタリング装置を用いクロム、銅、金、ニッケル、アルミ等から選ばれた金

5

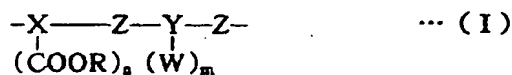
膜をターゲットとし、単層ないしは複層を下地基板の上に沈着させる。スパッタリングを用いた場合、下地基板と導体の接着力がすぐれたものとなる。又、蒸着により下地基板に導体を形成することも可能である。更にこの導体層の上に電気メッキ等により銅等の導体金属を沈着させ導体厚さを厚くする方法も可能である。プロセス的にすぐれた方法としては、下地基板に無電解メッキで銅層を形成したのち、メッキレジストを用いパターンメッキ法により導体パターンを形成する方法があげられる。

更に、コスト的に有利な方法としては、銅箔等の金属箔をラミネートし、化学エッチングによりパターンを形成する方法や、パターンを形成する方法や、スクリーン印刷で導電性材料を印刷しパターンを形成する方法があげられる。

この第一層形成工程において、導体だけでなく通常厚膜インキと称せられているペーストにより、抵抗体パターンやコンデンサーパターンを形成し、第一層に機能回路を形成することも可能である。

本発明の絶縁層形成工程とは、感光性重合体を絶縁層として用い微細バイアホールを形成する工程である。以下に、さらに詳しく述べる。

まず、一般式



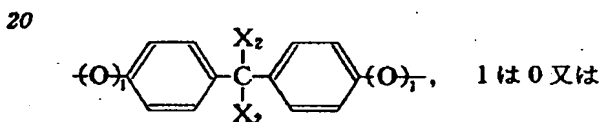
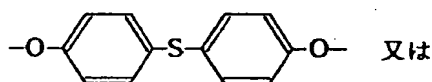
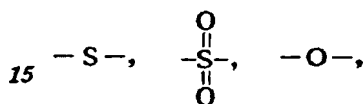
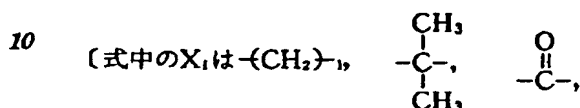
で示される繰り返し単位を有する重合体にミヒラーズケトン等の紫外線吸収ピーク波長が300~500nmにある増感剤を加え、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解し、スピンコーター、ロールコーター、あるいはスクリーン印刷機等の塗布機を用いて支持基板の上に塗布し、熱風乾燥機やホットプレート等を用い溶剤を除去し塗膜を形成させる。

つづいてフォトマスクを使用し、バイアホール部以外の部分に紫外線を照射し硬化させる。γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン等の現像液、イソプロピルアルコール、キシレン等のリンス液で未露光部を現像除去してバイアホールを形成し、200~450℃の熱処理により耐熱性の優れた絶縁層を形成する。

式(I)で示される重合体についてさらに詳し

6

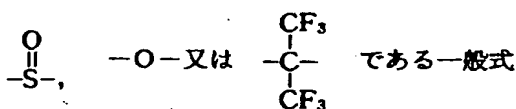
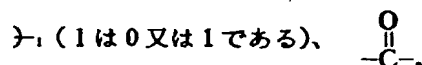
くのべると、式中のXは三又は四価の炭素環式基又は複素環式基であつて、このようなXとしては、例えばベンゼン環や、ナフタレン環、アントラセン環などの縮合多環芳香環、ピリジン、チオフェンなどの複素環式基、及び一般式(II<sub>1</sub>)



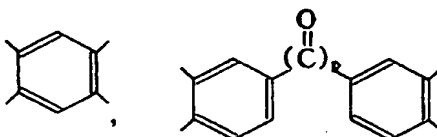
1, X<sub>2</sub>はCH<sub>2</sub>又はCF<sub>2</sub>である)

25

で示される基などが挙げられる。これらの中で炭素数6~14の芳香族炭化水素基や、X<sub>1</sub>が-(CH<sub>2</sub>



(II<sub>1</sub>)で示される基が好ましく、さらに式



(qは0又は1である)

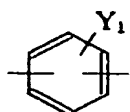
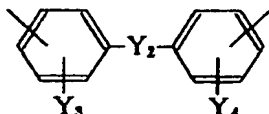
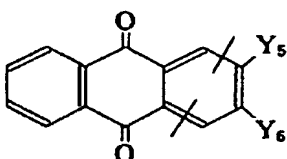
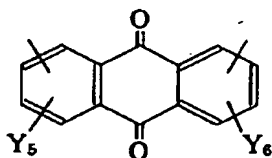
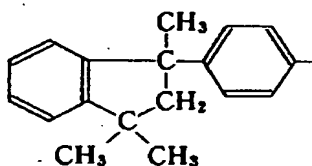
(II<sub>2</sub>) (II<sub>3</sub>)

で示されるものが好ましい。

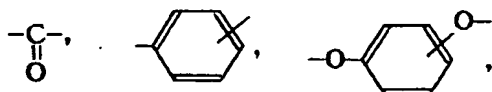
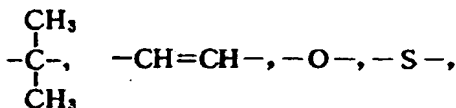
前記一般式(I)におけるYは二、三又は四価の炭素環式基又は複素環式基であつて、このよう

7

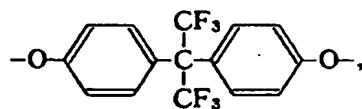
なものとしては、例えばナフタレン、アントラセンなどに由来する炭素数10~18の二価の芳香族炭化水素環、ピリジン、イミダゾールなどに由来する複素環式基及び式

(II<sub>4</sub>)(II<sub>5</sub>)(II<sub>6</sub>)(II<sub>7</sub>)(II<sub>8</sub>)

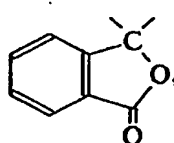
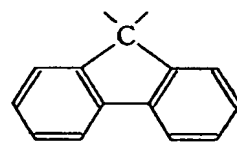
〔式中のY<sub>1</sub>はH, CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH, OCH<sub>3</sub>, COOH、ハロゲン原子又はSO<sub>2</sub>H, Y<sub>2</sub>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> (ただし、pは0又は1である)、-SO<sub>2</sub>-、



8

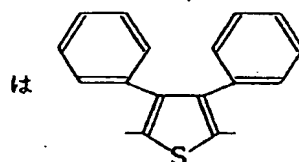


5

(II<sub>4</sub>)

又

10

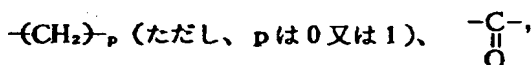


は

15

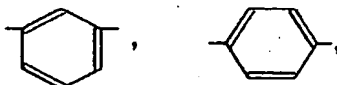
Y<sub>1</sub>及びY<sub>4</sub>はH, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, ハロゲン原子、COOH, SO<sub>2</sub>H又はNO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>及びY<sub>6</sub>はH, CN, ハロゲン原子, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>H又はOHである〕

20 で示される基などが挙げられる。これらの中で炭素数10~14の二価の芳香族炭化水素環や、Y<sub>2</sub>が

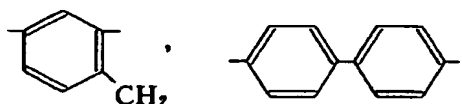


25 -SO<sub>2</sub>-, -O-又は-S-で、かつY<sub>1</sub>及びY<sub>4</sub>がともに水素原子である式 (II<sub>5</sub>) で示される基が好ましく、さらに式

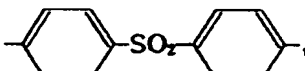
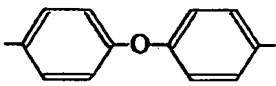
30



35

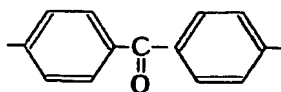


40



9

10



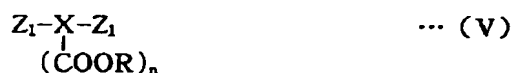
で示される基が好ましい。

前記一般式 (I) における W は、熱処理により ROH (R は前記と同じ意味をもつ) を脱離せしめるに際し、 $-\text{COOR}$  のカルボニル基と反応して環を形成しうる基であつて、このようなものとして

は、特に  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$  が好適である。また、n

としては、2 が好ましい。

本発明に用いられる重合体は、一般式



で示される化合物と、一般式



で示される化合物とを重縮合又は重付加することにより得られる。前記一般式 (V) における  $\text{Z}_1$  の例としては、 $-\text{COOH}(\text{VI}_1)$ 、 $-\text{COCl}(\text{V}_2)$ 、 $-\text{NCO}(\text{V}_3)$ 、 $-\text{NH}_2(\text{V}_4)$ 、 $-\text{OH}(\text{V}_5)$  があり、それぞれに対応する一般式 (V) の略号を ( ) 内に示す。また一般式 (VI) における  $\text{Z}_2$  の例としては、 $-\text{COCl}(\text{VI}_1)$ 、 $-\text{COOH}(\text{VI}_2)$ 、 $-\text{NCO}(\text{VI}_3)$ 、 $-\text{NH}_2(\text{VI}_4)$  があり、それぞれに対応する一般式 (VI) の略号をかつこ内に示す。なお X, R, Y 及び W は前記と同じ意味をもつ。

前記の一般式 (V) で示される化合物と一般式 (VI) で示される化合物との重縮合又は重付加反応により、 $\text{Z}_1$  と  $\text{Z}_2$  とが反応して結合鎖 Z が形成する。この際の  $\text{Z}_1$  と  $\text{Z}_2$  との好ましい組合せ、生成する Z の種類及び得られた重合体を加熱処理したときに生成する環構造名をまとめて第 1 表に示す。

第 1 表

番号	$\text{Z}_1$	$\text{Z}_2$	Z	*1 環構造
1	$\text{V}_1$	$\text{VI}_1$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	IM

5

10

15

20

25

30

35

40

番号	$\text{Z}_1$	$\text{Z}_2$	Z	*1 環構造
2	$\text{V}_2$	$\text{VI}_1$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	IM
3	$\text{V}_2$	$\text{VI}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	IM
4	$\text{V}_3$	$\text{VI}_2$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{NH}-\text{C}- \end{array}$	
5	$\text{V}_4$	$\text{VI}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	QD
6	$\text{V}_4$	$\text{VI}_1$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{NH}-\text{C}- \end{array}$	
7	$\text{V}_5$	$\text{VI}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	OD

〔注〕 \*1 環構造

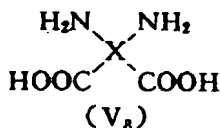
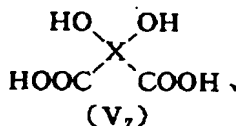
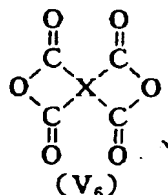
IM: イミド環

QD: キナゾリンジオン環

OD: オキサジンジオン環

なお、第 1 表における番号 1 及び 2 の組合せで、W が  $\text{CONH}_2$  の場合は、加熱処理によりイソインドロキナゾリンジオン環が形成され、この構造のものは特に高い耐熱性を示すので好ましい。

また、(I) 成分の重合体は次に示す方法によつても製造することができる。すなわち、一般式



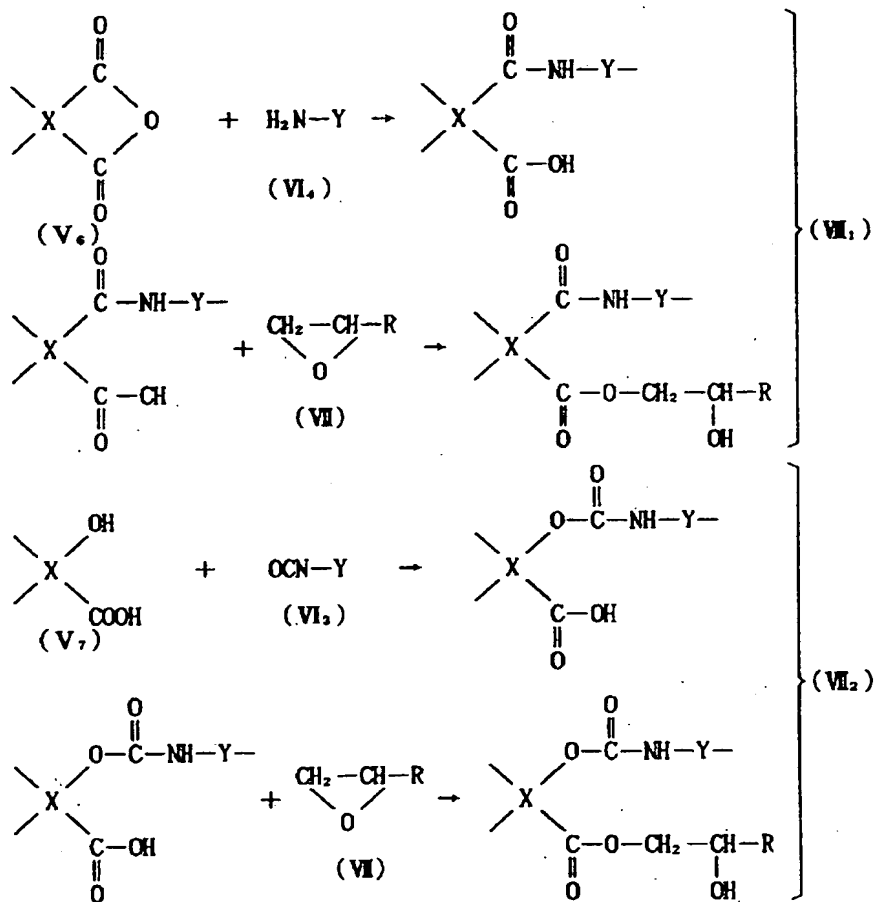
11

(式中のXは前記と同じ意味をもつ)  
 で示される化合物を前記一般式 (VI<sub>1</sub>) 又は (VI<sub>2</sub>) で示される化合物と反応させて得られた生成物のカルボキシル基を、一般式



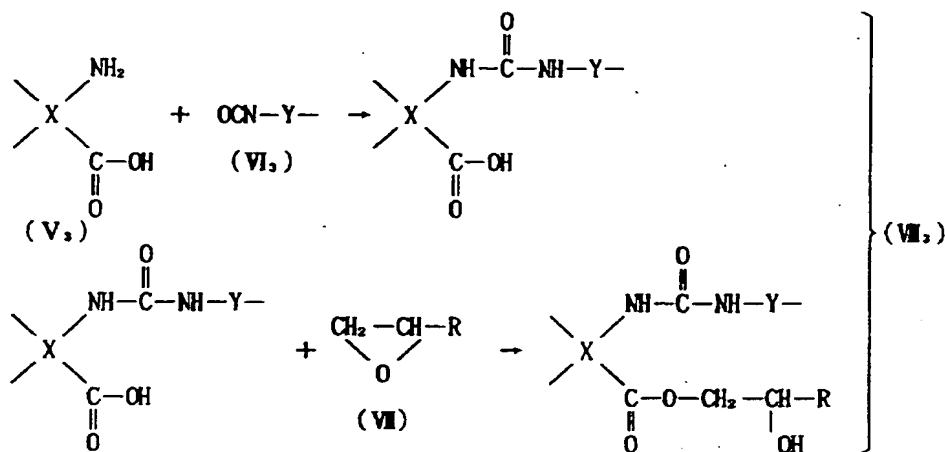
12

(式中のRは前記と同じ意味をもつ)  
 で示されるエポキシ化合物と反応させることにより、該重合体得られる。この反応における好ましい組合せと反応式を式 (VII<sub>1</sub>), (VII<sub>2</sub>) 及び (VII<sub>3</sub>) に示す。



13

14

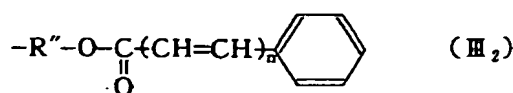
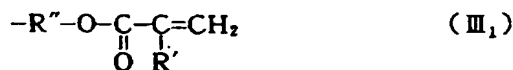


前記の一般式 (V<sub>1</sub>) で示される化合物は、例えば一般式 (V<sub>0</sub>) で示される酸無水物を ROH (R は前記と同じ意味をもつ) で開環させて得られる。該酸無水物 (V<sub>0</sub>) としては、例えば無水ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸無水物、2, 25

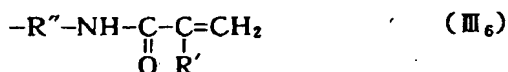
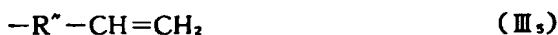
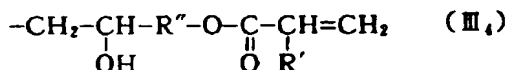
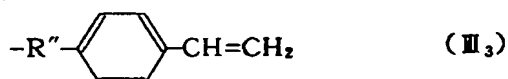
前記の第 1 表における番号 1 及び 2 の組合せは好ましい実施態様の 1 例であり、この組合せで用いられる一般式 (VI<sub>1</sub>) で示されるジアミンとしては、例えば 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 4-ジアミノトルエン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノ 40

3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、o-トリイジンスルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)フェニル) プロパン、ビス(4-アミノフェノキシ)フェニル) スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)フェニル) スルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル) アントラセン-10, 9, 9-ビス(4-アミノフェニル) フルオレン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]、4, 4'-[m-フェニレンジイソプロピリデン] ビス(m-トリイジン)、4, 4'-[p-フェニレンジイソプロピリデン] ビス(m-トリイジン) などが挙げられる。

さらに、前記一般式 (I) における R は炭素-炭素二重結合を有する基であつて、このようなものとしては、例えば、

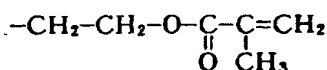
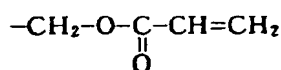


15

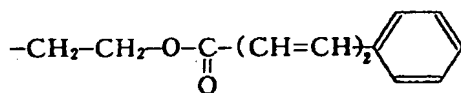
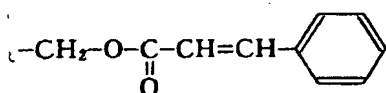


〔式中R'は、水素原子、又は、メチル基、R''は、炭素数1ないし3のアルキル基、mは1ないし2〕などが挙げられ、

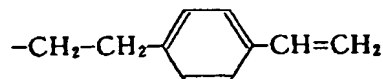
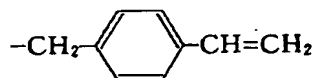
(III<sub>1</sub>)の例としては、



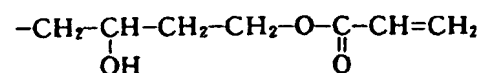
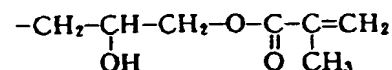
(III<sub>2</sub>)の例としては、



(III<sub>3</sub>)の例としては、

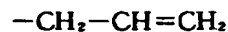


(III<sub>4</sub>)の例としては、

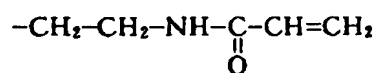
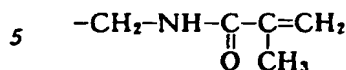


(III<sub>5</sub>)の例としては、

16



(III<sub>6</sub>)の例としては、



10 などがあげられる。

光反応性組成物に有用な光重合開始剤は一般に使用されるものでよいが、本発明に適するものは、例えばアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン等のアントラ

15 キノン誘導体、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等のベンゾイン誘導体、クロルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、4,4'-ジクロルベンゾフェノ

20 ン、ミヒラーケトン〔4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン〕、ジベンゾスバロン、アンスロン、ピアンスラニル o-ベンゾイル安息香酸メチル等のベンゾフェノン誘導体、ベンジ

25 ル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール等のベンジル誘導体、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2,2-ジエ

30 トキシアセトフェノン等のアセトフェノン誘導体。1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オ

35 キシム等のオキシム類が挙げられる。さらにこれらの開始剤と共に増減剤を用いることも出来る。これら光重合開始剤等の使用量に制限はないが、好ましくは0.1ないし15%、さらに好ましくは0.5

40 ないし10%である。

本発明でいう配線層形成工程とは、メツキ法、スパッタリング法、蒸着法等により絶縁層表面に銅、クロム等の配線パターンを形成し、同時にバイアホール部を導体化し、下層の導体パターンと



電氣的に接続する工程である。更にくわしくのべると、たとえばメツキ法による配線層形成方法の場合、支持基板又は絶縁層を液体ホーニングあるいはプラズマエッチング等により粗面化し、該層表面及びバイアホール用穴内のぬれ性・接着性を改善し、全面に有機酸銀塩等を用いて活性化処理を施し全面に無電解銅メツキを行い導体層を形成する。

次にフォトレジストを用い配線パターン以外の部分をマスクし、電気メツキにより銅配線パターンおよびバイアホール内部のメツキを行う。次にフォトレジストを剝離し、過硫酸アンモニウム水溶液でクイックエッチングし、配線部以外の不要な無電解メツキ部を除去する。この方法における無電解メツキ法にかえてスパッタリングや蒸着により配線パターンを形成する方法もある。

この絶縁層形成と配線層形成を繰り返し行うことにより、複数層の配線層をもつ多層配線板を製造することが出来る。

以上説明した如く、本発明の製造方法は予め導体パターンを形成した後に重合体を形成するために、各層が平坦な層となる特長を有する。特に本発明の絶縁層形成に使用される重合体は、高濃度樹脂溶液にしても粘度が低くおさえられるために塗膜形成性に優れ、かつ平坦化に大きく寄与するとともに、厚い絶縁層が一度の塗布操作で形成出来る特長を有し、接続信頼性に優れた高密度実装用基板を提供することが出来る。又、上部導体パターンと下部導体パターンを接続するためのバイアホール導通体の形成において、フォトレジストを使用せずに直接絶縁層をフォトリソで形成するので非常に微細な加工が可能となり、高密度化とプロセスの簡略化をはかることが出来る。

更に、絶縁層に形成されたバイアホール部の導体には、電氣的に接続する目的のみならず実装されたLSI等の部品から発生する熱の導体としての効果があり、除熱設計も本発明の多層配線板において可能となる。次に本発明及びその効果を実施例により説明するが、本発明はこれによりなんら限定されるものではない。

まず本発明に使用する絶縁層を形成する重合体の製法を参考例1～3により説明する。

#### 参考例 1

3ℓのセパラブルフラスコにピロメリット酸二

無水物43.6g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート51.1ml、γ-ブチロラクトン740ml及びピリジン105mlを加えて室温で20時間撹拌した。この溶液に氷冷下、塩化チオニル50gを1時間かけて滴下し、その後、室温で2時間撹拌を行った。この溶液に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル31.8gとγ-ブチロラクトン350mlの混合物を加えて2時間撹拌した。さらにエタノール51.4mlを加え10時間撹拌した。次いでγ-ブチロラクトン800mlを加え、10ℓの水の中にゆつくりと注入したとこと糸状の固形物が析出した。水を数回交換してよく洗浄しその後、エタノールと水で十分に洗浄した後、真空乾燥を行った。この粉末ポリマー25g、ミヒラーズケトン1.5gをN-メチルピロリドン35gに溶解しポリマー溶液C-1を得た。

#### 参考例 2

ピロメリット酸二無水物の代わりに、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物64.4gを使つた以外は参考例1と同様に合成した。

この粉末ポリマー25g、ミヒラーズケトン1.5gをN-メチルピロリドン25gに溶解しポリマー溶液C-2を得た。

#### 参考例 3

ジアミノジフェニルエーテル110gをN-メチルピロリドン290gに溶解しアミン溶液を調整した。

ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物177gをジメチルアセトアミド310gに分解させ、次にN-メチルピロリドン180gを加えて溶解させ酸溶液を調整した。3ℓのセパラブルフラスコを用い、60℃のアミン溶液に酸溶液を加え3時間反応させることにより重合体溶液を得たこの重合体溶液50g、ミヒラーズケトン1.2gを30gのN-メチルピロリドンに溶解した溶液及びジメチルアミノエチルメタクリレート9.6gをN-メチルピロリドン10gに溶解した溶液を混合し、ポリマー溶液C-3を得た。

#### 実施例 1

50mm角、厚さ1mmのセラミック基板を脱脂・洗浄後、スパッタリング装置（日電アネルバ製SPF-430H）により、1000ÅのCr、および2500ÅのCuを付着させる。その後メツキレジストのためのフォトレジスト（マイクロポジットTF-20、シプレー社製）を6μm厚さにパターンニングした。

19

20

つづいて硫酸銅メッキ浴に入れ、電流密度50mA/cm<sup>2</sup>で銅メッキを行ない、厚さ5μm、ライン巾50μm、ランド径100μm、ランド間500μmの銅パターンを得た。

メッキレジストを専用リムーバーで除去したのち、過硫酸アンモニウム水溶液および硝酸セリウム水溶液で不要のCuおよびCr層をクイックエッチングした。得られた第一層配線基板に参考例1で調製したポリマー溶液C-1を、スピンコーターを用いて700rpm、10秒の回転で成膜したのち、70℃の熱風乾燥機を用いて40分乾燥した。次いで、これに75μmφの黒丸が500μm格子間隔についているフォトマスクを密着させ、250W超高圧水銀灯を有したマスクアライナー（露光機）を用い2分間露光した。露光後、γ-ブチロラクトン/イソプロピルアルコール（1/1体積比）の現像液に60秒浸漬したのち、イソプロピルアルコールでリンスした。引続きN<sub>2</sub>雰囲気下で200℃1時間、更に400℃1時間熱処理し熱硬化した。得られた絶縁層の厚さは10μmであつた。

次に該層表面及びバイアホール内を液体ホーニング（2kg/cm<sup>2</sup>）で洗浄・粗面化した。次に、これに無電解メッキの為の前処理（室町化学製MK-200及びMK-330を使用）を行つたのち、無電解メッキ（室町化学製MK-450）に浸漬し、無電解メッキした。次に第一層配線パターンと同様の方法で電気メッキ法により5μm厚さの第二層配線パターンを形成させた。

同様にして絶縁層形成と配線パターン形成を繰返し、配線層が4層からなる多層配線板を製造した。このバイアホールを500穴有する多層配線板を用いて420℃の乾熱放置60分、23℃の室温放置60分のヒートショックテストを50回行なつたのち、バイアホール接続信頼性評価を行なつたところ、断線等の異常はみられなかつた。

#### 実施例 2

ポリマー溶液C-2を用い、実施例1と同様の方法で5層構造の多層配線板を製造した。

この多層配線板を切断し、バイアホール部の断面を樹脂包埋法により観察した。その結果、70±5μm径のバイアホールが約75°のテーパ角で形成されていることがわかつた。

#### 実施例 3

実施例-1において、400℃1時間の熱処理で

得られた10μmの厚さの絶縁層をリアクティブイオンエッチング装置（日電アネルバ製DEM451）を用い、真空度 $6.0 \times 10^{-2}$ Torr、出力100W、ガス組成CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=95/5にて5分間表面エッチングを行つた。

その上にポリマー溶液C-1を用い、実施例-1と同様の方法で第2層目の絶縁層を形成した。

その基板に、セバスチャン法にて第1層絶縁層と第2層の絶縁層の接着力を測定したところ、層間で剥離することなく、セバスチャン法エポキシの破壊強度7.8kg/cm<sup>2</sup>が得られた。

なお、同時に表面エッチングを行なわないで第2層絶縁層を形成した基板は、セバスチャン法にて6.8kg/cm<sup>2</sup>の強度であつたが、第1層と第2層の絶縁層間の界面剥離がみられた。

#### 比較例 1

ポリマー溶液C-3を用い、実施例1と同様の方法で2層配線板を形成した。バイアホールの導通テストを行なつたところ、第一層配線と第二層配線は導通していなかつた。

#### 比較例 2

絶縁層としてバイラリンPI-2555（デュボン製）を用い、OMR-83（東京応化工業製）をバイアホール形成用エッチングレジストとしてアルカリエッチングし、バイアホールを形成した以外は実施例1と同様の方法で4層配線板を製造した。実施例2と同様にしてバイアホール部の断面を観察した結果、絶縁層厚さは10μmであり、テーパ角は約45°であつた。バイアホール上部の径は100μm以上であり、ランド径100μmを超えた。

#### 〈発明の効果〉

本発明に使用する光架橋性重合体は、高濃度溶液にしても粘度があがらないために、高濃度溶液で塗布して絶縁層を形成することが出来、多層配線化した場合でも平坦性に優れた成形性を与える。又、この重合体の有する優れた特長により、バイアホール部の形状をコントロールすることが出来る。更にまた、銅表面上に塗布してもゲル化がおこらず、前処理をすることなく絶縁層を形成することが出来る。以上により、本発明によれば接続信頼性が高く、微細パターンを有する高密度多層配線板を簡易なプロセスで製造することが出来る。

21

22

## 図面の簡単な説明

第1図 a～j は本発明の多層配線板製造における各工程での一具体例を示した断面概略図である。a は支持基板に第一層配線層を形成した断面図である。b～d はビアホールを有する絶縁層形成工程を示す断面図である。b は第一層配線層の表面に本発明による感光性重合体 3 を塗布し、乾燥した断面を示す。c はフォトマスク 4 を介し、超高圧水銀灯により紫外線を照射し、感光性重合体 3 を硬化させる工程である。d は N-メチルピロリドン/イソプロピルアルコールからなる現像液で未硬化部を除去し、パターンニングした後に熱処

理により耐熱性を付与する工程である。e～j は配線パターンおよびビアホール導通部を形成する工程である。

図中、1 は支持基板、2 は第一層配線パターン、3 は本発明による感光性重合体層、4 はフォトマスク、5 は紫外線照射により硬化した部分、6 は熱処理により硬化した絶縁層、7 はビアホール用穴、8 は無電解メッキ又はスパッタリング法によるメッキ活性層、9 はメッキマスク用フォトレジスト、10 は紫外線で硬化したメッキマスク、11 は電気メッキによる導体層を示す。

第1図

